

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/007117

International filing date: 13 April 2005 (13.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-117587
Filing date: 13 April 2004 (13.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 1 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 7 5 8 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 1 7 5 8 7
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 5 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	2037160028
【提出日】	平成16年 4月13日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01M 8/00
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地
【氏名】	松下電器産業株式会社内 北條 伸彦
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地
【氏名】	松下電器産業株式会社内 新倉 順二
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地
【氏名】	松下電器産業株式会社内 山本 泰右
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100097445
【弁理士】	
【氏名又は名称】	岩橋 文雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100103355
【弁理士】	
【氏名又は名称】	坂口 智康
【選任した代理人】	
【識別番号】	100109667
【弁理士】	
【氏名又は名称】	内藤 浩樹
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	011305
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9809938

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

基材と、酸と、塩基とを有する電解質膜であって、前記酸と前記塩基とが酸／塩基結合を形成しており、

前記酸あるいは前記塩基のいずれか一方は、前記基材表面に共有結合により固定化されていることを特徴とする電解質膜。

【請求項 2】

前記基材は、無機基材であることを特徴とする請求項 1 に記載の電解質膜。

【請求項 3】

前記基板に固定化されていない前記酸あるいは前記塩基は、非水溶性物質であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の電解質膜。

【請求項 4】

前記非水溶性物質は、高分子であることを特徴とする請求項 3 に記載の電解質膜。

【請求項 5】

前記非水溶性物質は、酸性あるいは塩基性の高分子であることを特徴とする請求項 4 に記載の電解質膜。

【請求項 6】

前記非水溶性物質は、分子内に親水部と疎水部とを有する界面活性剤であることを特徴とする請求項 3 に記載の電解質膜。

【請求項 7】

前記非水溶性物質は、分子内に親水部と疎水部とを有する界面活性剤を複数層累積していることを特徴とする請求項 3 に記載の電解質膜。

【請求項 8】

基材と、酸と、塩基とを有する電解質膜であって、前記酸と前記塩基とが酸／塩基結合を形成しており、

前記酸と前記塩基とは、前記基材表面に共有結合により固定化されていることを特徴とする電解質膜。

【請求項 9】

前記基材は微粒子であることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電解質膜。

【請求項 10】

前記基材は貫通孔を有する多孔質体であることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電解質膜。

【請求項 11】

さらに高分子バインダーを有することを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載の電解質膜。

【請求項 12】

さらに非導電性物質を有することを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれかに記載の電解質膜。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれかに記載の電解質膜と、前記電解質膜を挟むように配置している二つの電極が接合されている膜電極接合体。

【請求項 14】

請求項 1 から 12 のいずれかに記載の電解質膜を有する燃料電池。

【請求項 15】

請求項 13 記載の膜電極接合体を有する燃料電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解質膜、膜電極接合体およびこれらを用いた燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解質膜、膜電極接合体およびこれらを用いた燃料電池に関し、特に100℃～200℃の温度範囲でかつ低湿度下での化学的安定性、イオン伝導性を改善するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電解質膜に固体高分子電解質膜を用い、常温～80℃程度の温度領域で作動させることができる固体高分子型燃料電池が開発されている。固体高分子型燃料電池の用途としては、家庭用電源、分散型電源等の発電システム、あるいはそれらと廃熱利用技術を組み合わせたコージェネレーションシステム、自動車等の移動体の駆動用電源、電子機器等のモバイル端末用の電源と様々である。

【0003】

固体高分子型燃料電池の実用化のために、一層の高出力化が要望されている。そのためには、燃料電池の動作温度を高温化、具体的には100℃～200℃に挙げるのが有効とされている。なぜなら、動作温度を上げることが出来れば、電池の発電効率が上がり、燃料電池の出力を向上させることが可能となるからである。

【0004】

現在、固体高分子型燃料電池の電解質膜として最も一般的に用いられているものは、Du Pont社製のNafion（登録商標）に代表される強酸性官能基を側鎖に有するフッ素系ポリマー、すなわちパーフルオロスルホン酸ポリマーである。パーフルオロスルホン酸ポリマーは、加湿することによって、常温～100℃の温度範囲において、 10^{-1} S/cm程度と非常に高い導電率を有しているという長所がある。しかし、100℃以上の温度ではその導電率が大きく低下してしまうために、使用することが出来ない、という課題を有している。これは、パーフルオロスルホン酸ポリマーは加湿することで膜内部に水を含み、その水がイオンの伝導経路となっているので、100℃以上の温度では膜内部のイオンの伝導経路である水が蒸発してしまうためである。

【0005】

上記課題の解決を目指した取り組みとして、強酸をドーブした塩基性ポリマーが開示されている（例えば、特許文献1参照）。この電解質膜は、例えばポリベンズイミダゾールのような塩基性のポリマーに、例えば硫酸やリン酸のような液体状の強酸をドーブしている電解質膜である。なお、特許文献1において、「ドーブ」とは、加えた酸が解離し、酸アニオンとなり、塩基性のポリマーが酸から解離したプロトンを受け取りプロトン化し、これら酸アニオンとプロトン化した塩基性のポリマーとが結合し、酸／塩基結合を形成した状態である、と説明されている。この電解質膜は100～200℃の温度範囲かつ低湿度下において、 10^{-2} S/cm以上の高い導電率が得られている。

【0006】

その他には、酸性ポリマー（あるいは塩基性ポリマー）である主ポリマーに、酸／塩基複合構造を作るように、塩基性ポリマー（あるいは酸性ポリマー）を含浸させている電解質膜が開示されている（例えば、特許文献2参照）。この電解質膜の特性は150℃の低湿度状態（窒素気流中）において、 10^{-3} ～ 10^{-2} S/cmの導電率が得られていると開示されている。この例では、酸あるいは塩基をそれぞれポリマー化しているために、酸あるいは塩基が脱離することによる導電率が低下するという課題は軽減されるものと考えられる。

【0007】

また、酸性ポリマーと塩基性ポリマーと弾性ポリマーとを含んでいる電解質膜が開示されている（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】 特表平11-503262号公報

【特許文献2】特開2001-236973号公報

【特許文献3】特開2003-535940号公報

【非特許文献1】Electrochemistry, 70 (No. 12), 943-945 (2002).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

燃料電池の一層の高出力化のためには、電解質膜の高性能化が非常に有効である。具体的には、100℃～200℃の温度領域かつ低湿度下において、安定して高いイオン導電率を示す電解質膜の開発が望まれている。こういった特性を有する電解質膜を用いることができれば、電池の発電効率を向上させ、高出力化が可能になる。

【0009】

特許文献1記載の電解質膜においては、塩基性ポリマーへ酸を「ドーブ」することによって得られる塩基性ポリマーと酸との結合力は必ずしも十分ではなく、燃料電池用電解質として用いた場合には、酸の脱離により電池性能が低下するという問題があるということが指摘されている（例えば、非特許文献1参照）。

【0010】

特許文献2記載の電解質膜においては、100～200℃の温度範囲での導電率が実用上十分高い値に達していないという課題がある。これは、酸及び塩基の両方をポリマー化しているために、ポリマー中への酸あるいは塩基の添加量を十分に大きくすることができないためであると考えられる。なぜなら、通常酸あるいは塩基性の官能基を含んだポリマーにおいて、それら官能基の添加量が増大するに従って、ポリマーの固体膜としての機械的強度および化学的安定性が低下するため、得られる電解質膜としても機械的強度および化学的安定性が低下してしまうからである。機械的強度が低い場合、膜の破断等の問題がある。また化学的安定性が低下すると、ポリマーが、高温で溶出したり、あるいは水に溶解するといった問題が顕著に出てくる。また、100～200℃の温度範囲で使用する場合に、耐熱性の点から用いることのできるポリマーの種類に限りがあるという問題もある。

【0011】

特許文献3記載の電解質膜は、酸性ポリマーと塩基性ポリマーに加えて、弾性ポリマーを含んでいることから、酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーのみからなる電解質膜に機械的強度の向上をもたらすものではあるが、酸及び塩基をとともにポリマー化しているために、ポリマーの化学的安定性低下の問題から、ポリマー中への酸あるいは塩基の添加量を十分に大きくできないという課題があるため、100～200℃の温度域での導電率が十分高い値に達していないという課題を有していると考えられる。

【0012】

これらの例のように電解質膜の高温作動化を可能にするための取り組みは多数なされてはいるが、100℃～200℃の温度範囲かつ低湿度下において、課題を十分に解決し、化学的に安定で高イオン導電率を示すことが出来る電解質膜はまだ得られていない。

【0013】

本発明の電解質膜は、100℃～200℃の温度領域かつ低湿度下において、化学的に安定で、高イオン導電率を示す電解質膜を提供するものである。

【0014】

また、前記電解質膜を用いた膜電極接合体、および前記電解質膜あるいは前記膜電極接合体用いた燃料電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記従来の課題を解決するため、本発明の電解質膜は、基材と、酸と、塩基とを有する電解質膜であって、前記酸と前記塩基とが酸／塩基結合を形成しており、前記酸あるいは前記塩基のいずれか一方は、前記基材表面に共有結合により固定化されていることを特徴

とする。この構成とすることで、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度領域かつ低湿度下において、化学的に安定で、高イオン導電率を示す電解質膜とすることができる。

【0016】

また、本発明の電解質膜は、基材と、酸と、塩基とを有する電解質膜であって、前記酸と前記塩基とが酸／塩基結合を形成しており、前記酸と前記塩基とは、前記基材表面に共有結合により固定化されていることを特徴とする。

【0017】

基材は、無機材料であっても良い。無機材料は一般的に耐熱性に優れており、また、実施の形態で説明するように無機基材表面に共有結合により酸または塩基を固定化することができるからである。

【0018】

基板に酸が固定化されている場合の塩基、あるいは基板に塩基が固定化されている場合の酸は、非水溶性物質であっても良い。燃料電池では、カソードで水が生成するため、水に対する安定性が要求されるからである。

【0019】

この非水溶性物質は高分子であっても良い。高分子化することにより水に対する安定性を向上させることが可能であるからである。

【0020】

さらにこの水溶性物質は、酸性あるいは塩基性の高分子であっても良い。

【0021】

また、この水溶性物質は、非水溶性物質は、分子内に親水部と疎水部とを有する界面活性剤であっても良い。後述するように、イオン伝導部位を形成する上で重要な役割を担う非水溶性を累積することが可能であるからである。

【0022】

また、この水溶性物質は、非水溶性物質は、分子内に親水部と疎水部とを有する界面活性剤を複数層累積していても良い。イオン伝導部位を形成する上で重要な役割を担う非水溶性を累積することにより、イオン伝導部位をより多く配置することが可能であるからである。

【0023】

基材は微粒子であっても良い。微粒子はさまざまな粒子径、表面積、あるいは多孔質体であれば、細孔径などの制御が可能であり、幅広い選択肢を有するからである。

【0024】

基材は貫通孔を有する多孔質体であっても良い。貫通孔内部にイオン伝導部位を配置した電解質膜を形成することができるからである。

【0025】

電解質膜は、高分子バインダーを有していても良い。

【0026】

電解質膜は、非導電性物質を有していても良い。イオン伝導経路を形成した後に、膜内部を比導電性物質を配置することにより、燃料あるいは酸化剤のリークを低減することが可能であるからである。

【0027】

本発明の膜電極接合体は、上記いずれかの電解質膜を有することを特徴とする。この構成の膜電極接合体は、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度領域かつ低湿度下で動作可能な膜電極接合体であるという特徴を有する。

【0028】

本発明の燃料電池は、上記いずれかの電解質膜を有することを特徴とする。この構成の燃料電池は、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度領域かつ低湿度下で動作可能な膜電極接合体であるという特徴を有する。

【0029】

本発明の燃料電池は、上記膜電極接合体を有することを特徴とする。この構成の燃料電

池は、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度領域かつ低湿度下で動作可能な膜電極接合体であるという特徴を有する。

【発明の効果】

【0030】

本発明の電解質膜は、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度領域かつ低湿度下において、化学的に安定で、高い導電率を示す電解質膜を提供するものである。この電解質膜を用いた燃料電池システムは、システム内の加湿器を小型化あるいは不要化することができることから、燃料電池システムを小型化することができる。さらには、現在 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 程度である動作温度を 100°C 以上に上げることによって、燃料電池の高出力化が可能となる。

【0031】

また、本発明による電解質膜は燃料電池のみならず、一次電池、二次電池、コンデンサ、センサ、エレクトロクロミックデバイス、電気分解セル、などイオン伝導体を用いるさまざまなデバイスに適用可能であり、特性の向上をもたらすことが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0033】

(実施の形態1)

図1は、本実施の形態における電解質膜の概略図であり、図2は本実施の形態における電解質膜内部の概略図である。図1および図2において、電解質膜11の内部には、表面に酸あるいは塩基が固定化された基材12があり、基材12の周囲には塩基としての塩基性ポリマー、あるいは酸としての酸性のポリマー13がある。基材12の表面に固定化された酸あるいは塩基は、基材表面とポリマー13との界面において酸／塩基結合が形成され、かつ基材表面にも共有結合により強固に固定化されていることから、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度領域かつ低湿度下においても、酸あるいは塩基が溶出脱離すること、あるいは酸あるいは塩基が水へ溶解することといった問題が生じることがない、化学的に安定な電解質膜とすることができる。また、基材表面に酸あるいは塩基が共有結合により強固に固定化した基材を、塩基性あるいは酸性のポリマー中に分散することによって、基材表面とポリマーとの界面で形成された酸／塩基結合部がイオン伝導経路となり、高いイオン導電率を有する電解質膜を得ることができる。

【0034】

以下、表面に酸あるいは塩基が固定化された基材を、より具体的に説明する。図3は、本実施の形態における表面に酸あるいは塩基が固定化された基材の概略図であり、図3-Aは基材表面の概略図である。

【0035】

図3および図3-Aにおいて、基材31の表面に、有機分子32が固定されており、有機分子32の基板と結合していない端部には酸性基であるスルホン酸基33を有する。また、有機分子32とスルホン酸基33とからなるスルホン酸を基材31の表面へ固定する方法として、シランカップリング反応させることで基材表面に共有結合により固定化する例を示している。

【0036】

イオン導電率を向上させるためには、基材への酸あるいは塩基を固定化する導入量を多くすることが有効であるが、本実施の形態では、基材の表面積を大きくすることにより、それらの化学的安定性の低下を招くことなく導入量を多くすることができる。

【0037】

基材表面に酸あるいは塩基を固定化した基材を、塩基性あるいは酸性のポリマー中へ分散する方法としては、表面に酸あるいは塩基が固定化された基材を、塩基性あるいは酸性のポリマー溶液中に高分散させた後、膜状に成形すればよい。具体的には、塩基性あるいは酸性のポリマーを溶媒に溶解させ、その中に酸あるいは塩基を固定化した基材を高分散させ、その溶液をキャスト、乾燥することによって膜状の電解質膜に成形することができる。

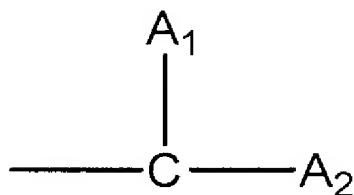
る。また、膜としての形状を強化するために、ポリマー部にフィラーを添加してあってもよいし、またメッシュ状の芯材を用いてもよいし、あるいは多孔質基材の中にこれら電解質膜を充填してもよいし、また柔軟性を有するポリマーと混合して電解質膜を形成してもよい。フィラー、メッシュ、多孔質基材として使用可能なものとしては、電子伝導性がないものであればよく、アルミナ、シリカ、チタニア等の酸化物や、もしくはポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、アラミド樹脂、シリコーン樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂およびメラミン樹脂などが使用可能である。また、柔軟性を有するポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフォスファゼン等が挙げられる。

【0038】

基材表面に酸を導入する方法としてシランカップリング反応を用いたが、この方法に関して説明する。表面に活性水素を有する基材の表面への有機物の固定化手法として、カップリング反応を利用することができる。以下、用いることの出来るカップリング剤の一例を示す。カップリング剤は、その分子内に SiX_nY_m 基（ただし、Xは、ハロゲンおよび炭素数8以下のアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種であり、Yは、炭素数8以下の炭化水素基を少なくとも1つ含む芳香環置換基、水素原子、炭素数が8以下の炭化水素基、および、フェニル基から選ばれる少なくとも1種である。また、nおよびmは、0あるいは正の整数であり、かつ、 $n+m=3$ を満たす数値である）を含む有機分子、あるいは、（化1）～（化3）に示す官能基から選ばれる少なくとも1種を含む有機分子であってもよい。ただし、（化1）～（化3）において、 $\text{A}_1 \sim \text{A}_6$ は、 $-(\text{CH}_2)_s\text{COOH}$ （sは、0～3の範囲の整数）、 $-(\text{CH}_2)_t\text{OH}$ （tは、0～3の範囲の整数）、および、 $-(\text{CH}_2)_u\text{NXY}$ （uは、0～2の範囲の整数、XおよびYは、それぞれ独立に、炭素数8以下の炭化水素基を少なくとも1つ含む芳香環置換基、水素原子、炭素数8以下の炭化水素基、および、フェニル基から選ばれる少なくとも1種である。）から選ばれる少なくとも1種である。

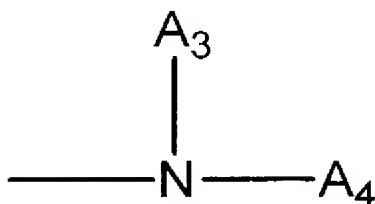
【0039】

【化1】



【0040】

【化2】



【0041】

【化3】



【0042】

なお、本実施の形態における有機分子として、結合性基がシラン基である例を挙げたが

、Si以外にも、Ti、Ge、Sn、Zr、Hfなどの場合でも同様である。これらのカップリング剤を、例えば溶媒に溶解させ、該溶液中に基材を浸漬することによって、基材の表面の活性水素と結合性基がシラン基である場合には、シロキサン結合を形成し、基材表面に有機分子を固定化することができる。

【0043】

また、これらのカップリング剤を用いた場合に用いることのできる基材としては、カップリング剤が結合することのできる活性水素が表面に存在し、かつ得られた電解質膜としてイオン伝導以外の電子伝導性のない基材が必要である。具体的には、基材としては、金属酸化物、ガラス、セラミック、粘土、カーボン、樹脂およびシリカから選ばれる少なくとも1種の方法を含んでいてもよい。より具体的な例としては、遷移金属酸化物、アルミナ、フッ素系樹脂、アラミド樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂およびメラミン樹脂から選ばれる少なくとも1種の方法を含んでいてもよい。多孔質の基材が必要である場合、例えば、シリカゲル、ゼオライト、チタニア、アルミナなどのポーラスセラミクスを用いてもよい。基材が金属などの電子伝導性のあるものであっても、表面が例えば表面処理されて電子伝導性が大きく低下していれば用いることができる。

【0044】

また、基材の表面に酸あるいは塩基を固定化することから、基材の比表面積は大きいほうがよく、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することが好ましく、さらに好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することが好ましい。また、表面に酸もしくは塩基が固定化された基材は、膜中に均等に分散した方が電解質膜として均一な優れたものが得られることから、基材である微粒子の粒子径は小さいほうがよく、好ましくは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0045】

本実施の形態において、酸であるスルホン酸基を有する有機分子を基材表面に導入する方法として、スルホン酸基に転換可能な有機分子を基材表面上に共有結合により固定化した後に、有機分子内にスルホン酸基を導入してもよいし、または、あらかじめスルホン酸基を有するカップリング剤を用いて、基材表面に共有結合によりスルホン酸基を有する有機分子を固定化してもよい。

【0046】

本実施の形態において、基材表面に固定化する酸あるいは塩基の一例として、スルホン酸基を有する有機分子を用い、またそれらを分散させるポリマーとして塩基性ポリマーを例に挙げて説明したが、用いることのできる酸あるいは塩基はこの限りではない。

【0047】

基材に固定化する酸としては、フォスフォニル基($-\text{HPO}$)、フォスフィニル基($-\text{H}_2\text{PO}$)、スルフォニル基($-\text{SO}_2-$)、スルフィニル基($-\text{SO}-$)、カルボキシル基($-\text{COOH}$)、ホスホン酸基($-\text{PO}(\text{OH})_2$)、ホスフィン酸基($-\text{HP}(\text{O})(\text{OH})$)、スルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、スルフィン酸基($-\text{SO}_2\text{H}$)、メルカプト基($-\text{SH}$)、水酸基($-\text{OH}$)、およびリン酸基($-\text{PO}_4$)などがあるが、中でも酸性度の高いカルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基等を有する有機分子が好ましい。酸性度が高い方がプロトンの解離度が大きくプロトン伝導性に優れる傾向があるからである。

【0048】

基材を分散させるポリマーとしては、酸性ポリマーであれば、上記酸性の官能基を骨格中に、もしくは側鎖に有するポリマーが用いることができ、例えばパーフルオロスルホン化炭化水素類、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリスチレン等が代表的なものとして挙げられる。

【0049】

基材に固定化する塩基としては、エーテル結合基($-\text{O}-$)、ニトロ基($-\text{NO}_2$)、第4級アンモニウム基($-\text{NH}_4^+$)、アミノ基($-\text{NH}_2$)や、イミダゾール基、ベンズイミダゾール基、オキサゾール基、インドール基などの複素環状窒素含有基などがある。

が、中でも第4級アンモニウム基、アミノ基、複素環状窒素含有基等を有する有機分子が好ましい。その理由は塩基性に優れ、かつ安定性に優れるからである。

【0050】

基材を分散させるポリマーとしては、塩基性のポリマーであれば、上記塩基性の官能基を骨格中に、もしくは側鎖に有するポリマーが用いることができ、例えばポリベンズイミダゾール、ポリビニルイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリベンゾチアゾール等が代表的なものとして挙げられる。

【0051】

なお、酸／塩基対の組み合わせに関しては、電解質膜として酸と塩基との両方を含んでいれば組み合わせに関する限定はない。つまり、基材に酸を固定化し、ポリマー部が塩基であってもよく、あるいはその逆で、基材に塩基を固定化し、ポリマー部が酸でもよい。また、それらの複合で、基材に酸を固定化したものと、基材に塩基を固定化したものをそれぞれ混合してであってもよく、また、ポリマー部に酸性ポリマーと塩基性ポリマーとをそれぞれ混合したものを用いてもよい。燃料電池への適用を考えた場合、好ましくは、基材に固定化するものが少なくとも酸を含み、ポリマー部が少なくとも塩基であることが好ましい。

【0052】

（実施の形態2）

本実施の形態の電解質膜は、実施の形態1において、有機分子の状態のみが異なるため、異なるところのみ説明する。

【0053】

図4は、本実施の形態における表面に酸あるいは塩基が固定化された基材の概略図であり、図4-Aは基材表面の概略図である。

【0054】

図4および図4-Aにおいて、基材41の表面に、有機分子42が固定されており、有機分子42の基板と結合していない端部には酸性基であるスルホン酸基43を有する。さらに有機分子42は累積されて基板41に結合されている。また、有機分子42とスルホン酸基43とからなるスルホン酸を基材41の表面へ固定する方法として、シランカップリング反応させることで基材表面に共有結合により固定化する例を示している。

【0055】

有機分子42を累積させる方法としては、カップリング剤の基材と結合する部位と反対側に累積可能な部位、例えば二重結合等を有するようなカップリング剤を用いて、基材表面に固定化し、さらに、その上に、累積可能な部位と結合可能な部位を有する有機分子を反応させ、累積すればよい。また、スルホン酸基の導入に関しては、カップリング剤内部にスルホン酸基に転換可能な官能基を有していて、基材表面へのカップリング剤の固定化後にスルホン酸基に転換してもよいし、もしくは直接スルホン酸基を有したカップリング剤を用いて、基材表面に固定化してもよい。累積する有機分子に関しても全く同様である。

【0056】

本例は基材の上に分子内に酸であるスルホン酸基を有する有機分子2分子を累積した例を示しているが、同様の手法をとれば、基材上に有機分子を固定化した上に、さらに有機分子を何層も累積することも可能である。基材上に酸あるいは塩基を有する有機分子を累積することにより、基材の表面積が同じであっても、酸あるいは塩基の基材表面への導入量を増加させることができることから有効である。

【0057】

（実施の形態3）

本実施の形態の電解質膜は、実施の形態1において、有機分子の状態のみが異なるため、異なるところのみ説明する。

【0058】

図5は、本実施の形態における表面に酸あるいは塩基が固定化された基材の概略図であり、図5-Aは基材表面の概略図である。

【0059】

図5および図5-Aにおいて、基材51の表面に、有機分子52が固定されており、有機分子52の基板と結合していない端部側には酸性基であるスルホン酸基53を複数有する。また、有機分子52とスルホン酸基53とからなるスルホン酸を基材51の表面へ固定する方法として、シランカップリング反応させることで基材表面に共有結合により固定化する例を示している。

【0060】

図5あるいは図5-Aのように、基材上に一端を共有結合により固定化されたポリマーを作成する手法に関して説明する。この例の場合、例えば二重結合などの重合性の官能基を有するカップリング剤を用い、基材表面に重合性の官能基を有する有機分子を固定化し、モノマーと接触させ、前記重合性の官能基を起点として、ポリマーを形成すればよい。ポリマー形成後にスルホン酸基を導入してもよいし、また、スルホン酸基を有するモノマーを用いてポリマーを形成してもよい。また、起点を形成するためのカップリング剤は、重合性の官能基を有していればよく、カップリング剤内部にスルホン酸基を有していてもよい。

【0061】

ポリマーを形成するための手法としては、種々の重合反応を利用することが可能である。具体的には、ラジカル反応重合、アニオン反応重合、カチオン反応重合、リビング反応重合、触媒反応重合、縮合反応重合、開環重合、プラズマグラフト集合、熱重合などの重合方法を用いればよい。

【0062】

本実施の形態においては、基材表面の一端を固定化させたポリマーを形成するに際し、基材表面にカップリング剤を用いて重合性の官能基を導入したが、その他の方法でも可能である。具体的には、種々の重合反応を利用して、基材表面から直接ポリマー形成することも可能である。具体的には、ラジカル反応重合、アニオン反応重合、カチオン反応重合、リビング反応重合、触媒反応重合、縮合反応重合、開環重合、プラズマグラフト集合、熱重合などの重合方法を用いればよい。

【0063】

また、この場合の基材としては有機物基材を好適に用いることができる。具体的には、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エステル等の有機物微粒子などを用いることができる。酸性基あるいは塩基性基の導入および、ポリマーとの複合に関しては、上述の通りである。基材として有機微粒子を用い、その表面から酸性あるいは塩基性ポリマーを成長させた場合、基材を用いたことによって、基材およびポリマーの一体化物の水に対する溶解性の課題が、従来の均一な酸性あるいは塩基性ポリマーと比較して向上し、したがって、均一ポリマーでは水に溶解してしまうため、導入できないような多量の酸性基あるいは塩基性基を導入することが可能となる。また、基材表面に固定化する酸性あるいは塩基性のポリマーの形状としては、最終的にベースとなる酸性あるいは塩基性のポリマーと酸／塩基結合を形成しやすいように、三次元架橋のポリマーよりも、二次元架橋の線状ポリマーを形成するほうが望ましい。

【0064】

（実施の形態4）

本実施の形態の電解質膜は、実施の形態1において、有機分子の状態のみが異なるため、異なるところのみ説明する。

【0065】

図6は、本実施の形態における電解質膜の概略図であり、図6-Aは本発明における電解質膜内部の概略図である。図6および図6-Aにおいて、電解質膜61の内部には、表面に酸が固定化された基材62と、表面に塩基が固定化された基材63とがあり、基材62と基材63との周囲にはポリマー64がある。基材62の表面に固定化された酸は、基材63の表面に固定化された塩基との界面で酸／塩基結合が形成され、かつ基材62の表面にも共有結合により強固に固定化されている。さらに基材63の表面に固定化された塩

基は、基材 6 2 の表面に固定化された酸との界面で酸／塩基結合が形成され、かつ基材 6 3 の表面にも共有結合により強固に固定化されている。従って、100℃～200℃の温度領域かつ低湿度下においても、酸あるいは塩基が溶出脱離すること、あるいは酸あるいは塩基が水へ溶解することといった問題が生じることがない、化学的に安定な電解質膜とすることができる。また、基材表面に酸あるいは塩基が共有結合により強固に固定化した基材を、塩基性あるいは酸性のポリマー中に分散することによって、基材表面とポリマーとの界面で形成された酸／塩基結合部がイオン伝導経路となり、高いイオン導電率を有する電解質膜を得ることができる。

【0066】

本実施の形態の電解質膜は、この図のように、表面に酸を共有結合により固定化した基材と、表面に塩基を共有結合により固定化した基材とを分散させることによって作成することができる。なお、基材表面上への酸あるいは塩基の固定化は実施の形態 1～3 ですでに説明したものが使用可能である。

【0067】

また、表面に酸が固定化された基材と、表面に塩基が固定化された基材粒子の、粒子間で酸／塩基結合を形成し、酸／塩基結合部すなわち微粒子同士の隙間がイオンの伝導経路となる。したがって、図 6-A 中のポリマー 6 4 はこの場合、電解質膜を形成する上で必ずしも必要不可欠ではなく、なくとも電解質膜を構成することは可能である。ポリマー 6 4 がない場合、酸を固定化した微粒子と塩基を固定化した微粒子を、ともに混合し、溶媒に分散させ、キャスト、乾燥することによって膜状に加工することができる。必要に応じて、プレスを加えてもよい。また、ポリマー 6 4 がない場合は、基材表面に固定化する酸あるいは塩基は、実施の形態 3 で説明したようなポリマー状に固定化されていることが望ましい。

【0068】

ポリマー 6 4 を用いる場合、該ポリマーは酸性のポリマーであってもよく、また塩基性のポリマーでもよいし、また酸でも塩基でもない柔軟性を有するポリマーを用いてもよい。酸性ポリマー、塩基性ポリマー、柔軟性を有するポリマーはそれぞれ具体的には、実施の形態 1 で説明したものが使用可能である。

【0069】

また、膜としての形状を強化するために、実施の形態 1 で説明したのと同様に、電解質膜にフィラーを添加してあってもよいし、またメッシュ状の芯材を用いてもよいし、あるいは多孔質基材の中にこれら電解質膜を充填してあっても構わない。

【0070】

(実施の形態 5)

本実施の形態の電解質膜は、実施の形態 1 において、有機分子の状態のみが異なるため、異なるところのみ説明する。

【0071】

図 7 は、本実施の形態における電解質膜の概略図であり、図 7-A は本発明における電解質膜内部の概略図である。図 7 および図 7-A において、電解質膜 7 1 の内部には、表面に酸が共有結合により固定化され、さらにその上に塩基性分子を酸／塩基結合により結合された微粒子の基材 7 2 があり、基材 7 2 の周囲にはポリマー 7 3 がある。

【0072】

基材表面に固定化された酸および塩基で、酸／塩基結合を形成し、酸／塩基結合部すなわち微粒子表面近傍がイオンの伝導経路となる。したがって、図 7-A 中のポリマー 7 3 はこの場合、必ずしも必要不可欠ではなく、なくとも電解質膜を構成することは可能である。ポリマー 7 3 がない場合、酸を固定化した微粒子と、さらにその上に酸／塩基結合により塩基を固定化した微粒子を混合し、溶媒に分散させ、キャスト、乾燥することによって膜状に加工することができる。必要に応じて、プレスを加えてもよい。また、ポリマー 7 3 がない場合は、基材表面に固定化する酸および塩基は、ポリマー状に固定化されていてもよい。基材表面への固定化方法、酸、塩基の導入方法に関しては、実施の形態 1～3

で説明したものと同一方法が本実施例においても同様に用いることができる。ポリマー 73 を用いる場合、該ポリマーは酸性のポリマーであってもよく、また塩基性のポリマーでもよいし、また酸でも塩基でもない柔軟性を有するポリマーを用いてもよい。酸性ポリマー、塩基性ポリマー、柔軟性を有するポリマーはそれぞれ具体的には、実施の形態 1 で説明したものが使用可能である。

【0073】

次に、図 7 における、表面に酸を共有結合により固定化し、さらにその上に塩基性分子を酸／塩基結合により結合させている基材粒子の概略図を図 8 に、また、基材表面の概略図を図 8-A にそれぞれ示す。

【0074】

図 8 および図 8-A において、基材 81 には有機分子 82 が共有結合により固定化されており、有機分子 82 の基板と結合していない端部には酸性基であるスルホン酸基 83 を有する。有機分子 82 には塩基性分子 84 が接しており、塩基性分子 84 の端部にあるイミダゾール基 85 と、スルホン酸基 83 との間で酸／塩基結合を形成している。

【0075】

基材表面へのスルホン酸の固定化に関しては、スルホン酸基に転換可能な有機分子を基材表面上に共有結合により固定化した後に、有機分子内にスルホン酸基を導入してもよいし、または、あらかじめスルホン酸基を有するカップリング剤を用いて、基材表面に共有結合によりスルホン酸基を有する有機分子を固定化してもよい。また、ここではカップリング反応により基材表面に酸を固定化した例を示しているが、それ以外にも実施の形態 1 ～ 3 で説明したような基材表面への酸の固定化方法が可能である。

【0076】

次に、基材表面に酸を固定化した基材上に、さらに酸／塩基結合により、塩基性分子を固定化する方法に関して説明する。塩基性分子の固定化方法は、例えば図 8-A に一例として示したようなイミダゾール基を有する塩基性分子を溶媒に溶解させ、得られた溶液中に、表面に酸を固定化した基材を浸漬することにより得られる。なお、この際に用いる溶媒は、塩基性分子を溶解することのできる溶媒であれば、何でも構わないが、好ましくは非極性の有機溶媒を好適に用いることができる。

【0077】

また、本実施の形態において使用可能な塩基としては、エーテル結合基（ $-O-$ ）、ニトロ基（ $-NO_2$ ）、第 4 級アンモニウム基（ $-NH_4^+$ ）、アミノ基（ $-NH_2$ ）や、イミダゾール基、ベンズイミダゾール基、オキサゾール基、インドール基などの複素環状窒素含有基を有する分子であれば何でもよいが、中でも第 4 級アンモニウム基、アミノ基、複素環状窒素含有基等を有する有機分子が好ましい。塩基能に優れ、かつ安定性に優れるからである。

【0078】

塩基性分子としては、図 8-A で例に示したようなアルキル鎖末端に塩基性官能基を有するような、いわば界面活性剤のように分子内部に親水部と疎水部を有するものであってもよい。また、このような分子の場合、同様の界面活性剤のような分子内部に親水部と疎水部を有する分子を、さらにその上に累積することも可能である。

【0079】

また、導入した塩基性分子の塩基性官能基と反対側の末端に二重結合等の結合性の官能基を有した分子を用いて、該結合性官能基を起点として、ポリマー形成を行ってもよい。

【0080】

燃料電池の電解質膜としての適用を考えた場合、これら基材に共有結合により固定化した酸の上に、さらに酸／塩基結合により固定化する塩基性分子は、水に溶解してしまわないことが必要であり、これら塩基性分子は水溶性のない分子であることが望ましい。水溶性のある塩基であっても、分子内に例えばアルキル鎖のような疎水性を有する部位を導入することによって、水溶性がなくなり、利用することが可能となる。具体的には、例えばメラミン、ベンズイミダゾール、ウラシルあるいはそれらの誘導体などが好適に用いるこ

とができる。

【００８１】

また、本実施例の電解質膜に用いる基材としては、実施の形態１において説明したものが使用可能である。

【００８２】

（実施の形態６）

本実施の形態の電解質膜は、実施の形態１において、基材の状態のみが異なるため、異なるところのみ説明する。

【００８３】

本実施の形態では、基材として貫通孔を有する多孔質膜基材を用いる電解質膜について説明する。

【００８４】

図９は本実施の形態の一例であり、多孔質膜基材を用い、酸であるスルホン酸基を有する有機分子をカップリング反応により、基材表面に共有結合により固定化し、かつ多孔質膜貫通孔内部に塩基を充填した電解質膜例である。

【００８５】

図９は電解質膜の概略図であり、図９－Ａはその断面図における基材表面の概略図を示す。図９において、多孔質膜基材９１の内部には貫通孔９２が開いている。図９－Ａは図９における基材の貫通孔９２の表面を拡大した拡大図であり、貫通孔９２の表面に酸性基であるスルホン酸基９４を有する有機分子９３が共有結合により固定化されており、さらにその上に塩基性基であるイミダゾール基９６を有する塩基性分子９５が、酸／塩基結合を形成している。すなわち、多孔質膜基材を用い、酸であるスルホン酸基を有する有機分子をカップリング反応により、基材表面に共有結合により固定化し、かつ多孔質膜貫通孔内部に塩基を充填した構成となっている。基材表面に固定化された酸と塩基との間に形成された酸／塩基結合部がイオンの伝導経路となる。

【００８６】

本実施の形態においては、基材表面への酸の固定化はカップリング剤を用いた例を示したが、これ以外にも実施の形態１～３で説明したような方法が使用可能である。

【００８７】

また、本実施の形態においては、基材表面に固定化した酸の上に、酸／塩基結合により固定化した塩基としてイミダゾール基を有する塩基性分子を用いたが、使用可能なものは、実施の形態５で説明したような塩基が利用可能であり、またその上に酸あるいは塩基を累積しても構わないし、塩基性分子の塩基性部と反対側の末端に二重結合等の結合性の官能基を有した分子を用いて、該結合性官能基を起点として、ポリマー形成を行ってもよい。

【００８８】

また、用いる塩基としては、塩基性分子以外にも、塩基を基材表面に固定化したものであってもよいし、また塩基性のポリマーであってもよい。また、多孔体内部に充填する物質は少なくとも酸と酸／塩基結合を形成するように塩基を含んでいればよい。

【００８９】

また、本実施の形態において用いることのできる基材は、貫通孔を有した基材であればよい。基材の素材としては実施の形態１および実施の形態３で述べた粒子状基材と同様の素材が用いることができる。

【００９０】

（実施の形態７）

次に、本発明の膜電極接合体および燃料電池について説明する。

【００９１】

図１０は、本実施の形態における膜電極接合体の概略図である。図１０において、膜電極接合体１０３は、上述した本実施の形態１から６のいずれかの電解質膜１０１と、カソード電極１０２と、アノード電極とを含み、電解質膜１０１を、カソード電極１０２とア

ノード電極との間に配置した構造を含んでいる。このような膜電極接合体では、上述した本発明の電解質膜を用いているため、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度領域かつ低湿度下においても動作が可能な高出力の膜電極接合体とすることができる。なお、図10では、アノード電極は電解質膜101の向こう側に配置されているため、図示していない。

【0092】

アノード電極およびカソード電極は特に限定されず、一般的な電極を用いればよい。また、アノード電極およびカソード電極から選ばれる少なくとも1つの電極が、本発明の電解質膜を微細化した電解質を含んでいてもよい。

【0093】

図11は、本実施の形態における燃料電池の概略図である。図11において、燃料電池111は、上述した本発明の電解質膜101と、カソード電極102と、アノード電極とを含み、電解質膜101はアノード電極およびカソード電極102によって挟持されており、アノード電極に燃料を供給する燃料供給部と、カソード電極に酸化剤を供給する酸化剤供給部とを含んでいる。また、図11に示す燃料電池111では、アノード電極、電解質膜101およびカソード電極102を含む膜電極接合体103が、カソードセパレータ115およびアノードセパレータ116によって挟持されている。また、膜電極接合体103には、燃料供給マニホールド113、酸化剤供給マニホールド114および冷媒供給マニホールド112が形成されている。燃料電池が空冷の場合、冷媒供給マニホールドは必ずしも必要ではない。また、燃料供給マニホールドおよび酸化剤供給マニホールドは、膜電極接合体103に形成されている必要は必ずしもない。

【0094】

このような燃料電池では、上述した本発明の電解質膜を用いているため、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度領域かつ低湿度下においても動作が可能な高出力の燃料電池とすることができる。

【0095】

電解質膜以外の部分に用いる材料や、その構造などは特に限定されない。一般的な固体高分子型燃料電池と同様であればよい。例えば、アノード電極およびカソード電極は、触媒としてPtを、導電剤として炭素材料の粉末を含んでいてもよい。電解質膜とそれぞれの電極は、例えば、プレスなどによって圧着されていてもよい。また、用いる燃料についても同様であればよく、例えば、水素および炭化水素から選ばれる少なくとも1種の気体または液体を含む燃料であればよい。より具体的には、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルエーテルなどのエーテル類、あるいはそれらの水溶液を用いればよい。燃料が液体である場合、例えば、カートリッジなどから燃料電池へ燃料を供給すればよい。

【実施例】

【0096】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下に示す実施例に限定されない。

【0097】

（実施例1）

実施例1では、基材として無機微粒子を用い、表面にスルホン酸基を有する有機分子を共有結合により固定化し、塩基性ポリマー中に分散させて得られる電解質膜を作製した。

【0098】

基材として、チタニア微粒子（平均粒子径 30 nm 、比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ ）を用いた。まず、最初に有機分子の末端にエポキシ基を含んだアルコキシシラン化合物（ $\text{CH}_2(\text{—O—})\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ） 0.2 g をトルエン溶媒 10 ml に溶解し、この溶液にチタニア微粒子 1 g を浸漬して、 70°C で2時間反応させた。

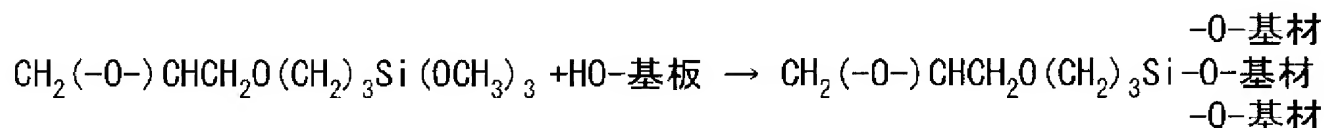
【0099】

この工程により、基材表面の水酸基（ —OH ）と上記アルコキシシラン化合物のアルコキシ基との間で脱アルコール反応が起こり、基材の表面と共有結合した有機分子からなる

膜を形成することができた。脱アルコール反応は、（化4）に示す化学式のように進んだと考えられる。なお、（化4）に示す化学式において、右辺に「基材」を複数記載しているが、これは有機分子が複数の基材と共有結合していることを必ずしも意味しない。有機分子は基材との間に3つの結合を有しているが、1つの基材と結合していてもよい。また、副生成物のアルコールは省略してある。以降の化学式においても同様である。

【0100】

【化4】



【0101】

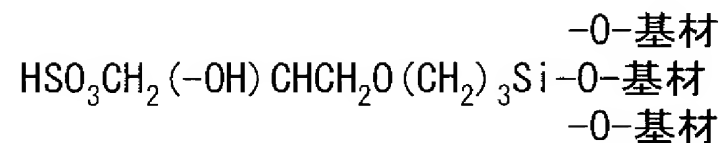
次に、基板表面に共有結合により固定化した有機分子に酸性基の導入を行った。ここでは、酸性基としてスルホン酸基を用いた。スルホン酸基の導入は以下の手順で行った。亜硫酸ナトリウム0.4gを水15mlに溶解し、この溶液に前工程において得られた、表面に有機化合物を導入したチタニア微粒子1gを浸漬し、70℃で2時間反応させた。これにより、（化5）の化学式に示すように、基材表面にスルホン酸基を導入した。

【0102】

得られた表面に酸を共有結合により固定化したチタニア微粒子を、以下の手順により塩基性ポリマー中に分散させ、電解質膜を得た。

【0103】

【化5】



【0104】

ジメチルアセトアミド中に塩基性ポリマーであるポリベンズイミダゾール20重量%を溶解させて得たポリマー溶液7.5g中に、上述の手順により表面に酸を固定化したチタニア微粒子0.9gを、ポリマー溶液中に入れ、溶液中で超音波分散させた。この溶液をガラス板上にナイフコーターを用いてキャストした後、乾燥させ、膜を得た。得られた膜を140℃で10分間加熱した後、ガラス板から取り外し、90℃で真空乾燥させ、電解質膜1を得た。

【0105】

（実施例2）

実施例2では、基材として実施例1と同じチタニア微粒子を用い、基材表面に、実施例1と異なる分子構造のスルホン酸基を有する有機分子を共有結合により固定化してなる基材を、塩基性ポリマー中に分散させて得られる電解質膜を作製した。

【0106】

基材として、チタニア微粒子（平均粒子径30nm、比表面積50m²/g）を用いた。

【0107】

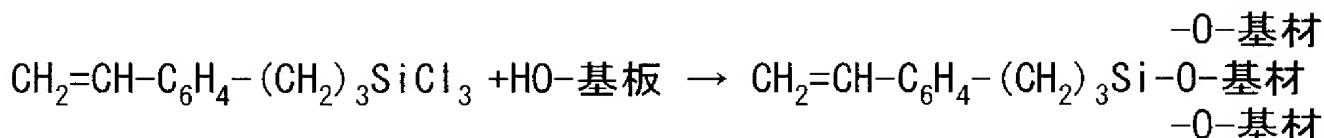
最初に、分子中にベンゼン環を含んだクロロシラン化合物（CH₂=CH-C₆H₄-(CH₂)₃SiCl₃）0.2gをトルエン溶媒10mlに溶解し、この溶液にチタニア微粒子1gを浸漬して、室温で2時間反応させた。

【0108】

この工程により、基材表面の水酸基（-OH）と上記クロロシラン化合物のクロロ基との間で脱塩化水素反応が起こり、基材の表面と共有結合した有機分子からなる膜を形成することができた。脱塩化水素反応は、（化6）に示す化学式のように進んだと考えられる。

【0109】

【化6】



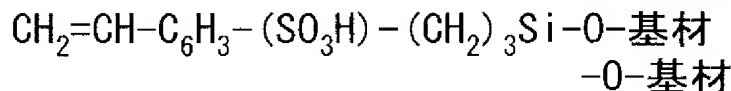
【0110】

次に、基材の表面に共有結合した有機分子に、酸性基の導入を行った。酸性基にはスルホン酸基を用いた。酸性基の導入は以下の手順で行った。クロロ硫酸1mlとクロロホルム10mlとを混合し、この溶液に上述のチタニア微粒子1gを浸漬し、40℃で4時間反応させた。この反応により、酸性基であるスルホン酸基が導入された有機分子（化7）を固定化して得られる基材を形成できた。

【0111】

【化7】

-O-基材



【0112】

上記のようにして得られた、表面に酸を共有結合により固定化したチタニア微粒子を、実施例1と同様の方法により塩基性ポリマー中に分散させ、電解質膜2を得た。

【0113】

（実施例3）

実施例3では、基材上にスルホン酸基を有する有機分子を二層累積して固定化し、塩基性ポリマー中に分散させて得られる電解質膜を作製した。

【0114】

実施例2において作製した、基材表面に有機分子を固定化した基材（化6）を用いて、以下の手順により、その上にスルホン酸基を有する有機分子を累積して固定化した。

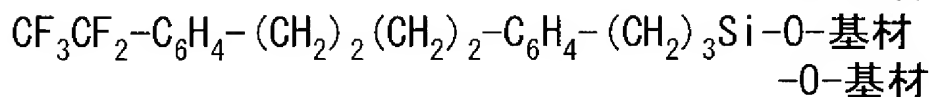
【0115】

有機分子を固定化したチタニア微粒子基材（化6）を、積層する有機分子（ $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ）0.2g、トルエン溶媒10ml、さらに、結合開始剤としてアゾイソブチルニトリル（AIBN）を0.01g含んだ溶液中に浸漬し、60℃で2時間反応させた。この積層工程によって、基材の表面と共有結合した有機分子は、（化8）に示すようになった。

【0116】

【化8】

-O-基材



【0117】

次に、基材の表面に共有結合した有機分子に、酸性基の導入を行った。酸性基にはスルホン酸基を用いた。酸性基の導入は実施例2と同様に行った。この反応により酸性基であるスルホン酸基が導入された有機分子を累積固定化して得られる基材（化9）を得た。

【0118】

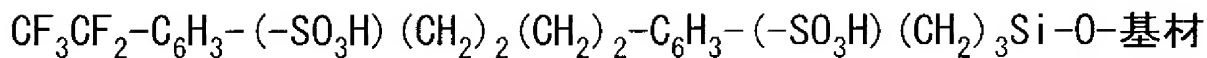
上記のようにして得られた、表面に酸を共有結合により固定化したチタニア微粒子を、

実施例 1 と同様の方法により塩基性ポリマー中に分散させ、電解質膜 3 を得た。

【0119】

【化9】

-O-基材



-O-基材

【0120】

(実施例 4)

実施例 4 では、基材上にスルホン酸基を有するポリマーを固定化し、塩基性ポリマー中に分散させて得られる電解質膜を作製した。

【0121】

実施例 2 において作製した、基材表面に有機分子を固定化した基材（化 6）を用いて、以下の手順により、固定化した有機分子を起点にしてさらにスルホン酸基を有するポリマーを固定化した。

【0122】

有機分子を固定化したチタニア微粒子基材（化 6）を、重合する有機分子である 2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム 3 g、脱イオン水 10 ml、さらに、結合開始剤としてアゾイソブチルニトリル（AIBN）を 0.01 g 含んだ溶液中に浸漬し、60℃で 4 時間反応させた。この重合工程によって、スルホン酸塩基を有するポリマーを基材の表面と共有結合し、固定化することができた。スルホン酸塩ポリマーを固定化したチタニア微粒子基材は、1 モル/L の塩酸水溶液に 1 時間浸漬し、プロトン化し、スルホン酸ポリマーへと転換した。

【0123】

上記のようにして得られた、表面に酸を共有結合により固定化したチタニア微粒子を、実施例 1 と同様の方法により塩基性ポリマー中に分散させ、電解質膜 4 を得た。

【0124】

(実施例 5)

実施例 5 では、基材として有機微粒子を用いて、有機微粒子基材表面上にスルホン酸基を有するポリマーを固定化し、塩基性ポリマー中に分散させて得られる電解質膜を作製した。

【0125】

基材として、ポリスチレン微粒子（平均粒子径 5 μm）を用い、以下の手順により、基材表面にスルホン酸基を有するポリマーを固定化した。

【0126】

ポリスチレン基材にプラズマ処理を施し（アルゴン雰囲気下、電力 50 W、圧力 1 Pa、時間 30 秒）、表面にラジカル活性点を形成した後、アルゴン雰囲気下で、重合する有機分子である 2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム 3 g を脱イオン水 10 ml に溶解させた溶液中に浸漬し、60℃で 4 時間反応させた。この重合工程によって、スルホン酸塩基を有するポリマーを基材の表面と共有結合し、固定化することができた。スルホン酸塩ポリマーを固定化したポリスチレン微粒子基材は、1 モル/L の塩酸水溶液に 1 時間浸漬し、プロトン化し、スルホン酸ポリマーへと転換した。

【0127】

上記のようにして得られた、表面に酸を共有結合により固定化したポリスチレン微粒子 0.9 g を、ジメチルアセトアミド中に塩基性ポリマーであるポリベンズイミダゾール 20 重量%を溶解させて得たポリマー溶液 7.5 g 中に分散させ、実施例 1 と同様の方法により、電解質膜 5 を作製した。

【0128】

(実施例 6)

実施例 6 では、基材として無機微粒子を用い、表面にスルホン酸基を有する有機分子を共有結合により固定化して得られた基材と、表面に塩基性基を有する有機分子を共有結合により固定化して得られた基材とを混合して得られる電解質膜を作製した。

【0129】

表面にスルホン酸基を有する有機分子を共有結合により固定化して得られた基材としては、実施例 1 で作製した表面にスルホン酸基を有する有機分子を固定化したチタニア基材（化 8）を用いた。

【0130】

表面に塩基性基を有する有機分子を共有結合により固定化して得られた基材は、以下の手順で作成した。

【0131】

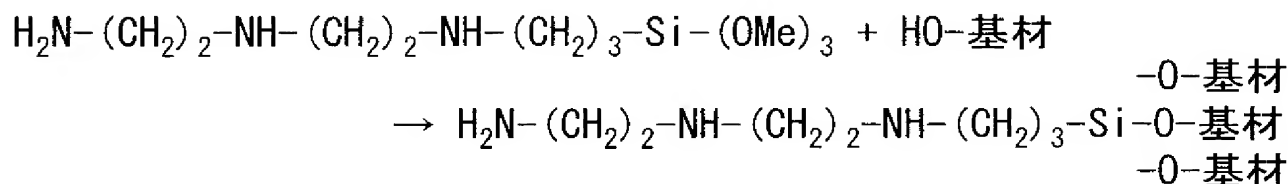
基材として、チタニア微粒子（平均粒子径 30 nm、比表面積 50 m²/g）を用いた。まず、最初に分子中にアミン基を含んだアルコキシシラン化合物（H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-Si-(OMe)₃）0.2 g をトルエン溶媒 10 ml に溶解し、この溶液にチタニア微粒子 1 g を浸漬して、70℃で 2 時間反応させた。

【0132】

この工程により、基材表面の水酸基（-OH）と上記アルコキシシラン化合物のアルコキシ基との間で脱アルコール反応が起こり、基材の表面と共有結合した有機分子からなる膜を形成することができた。脱アルコール反応は、（化 10）に示す化学式のように進んだと考えられる。

【0133】

【化 10】



【0134】

得られた表面に酸を共有結合により固定化したチタニア微粒子と、表面に塩基を共有結合により固定化したチタニア微粒子は、以下の手順により複合させ、電解質膜を得た。

【0135】

アセトン／水を重量比 1：1 で混合して得た溶媒 20 ml 中に、表面に酸を固定化したチタニア微粒子 0.9 g と、表面に塩基を固定化したチタニア微粒子 0.4 g を混合し、溶液中で超音波分散させた。この溶液をメンブレンフィルターを用いて減圧濾過し、フィルター上に乾燥した固体膜を得た。このようにして得た固体膜を、圧力 50 kgf/cm² でペレット成形を行い、膜とした。得られた膜を 140℃で 10 分間加熱した後、90℃で真空乾燥させ、電解質膜 6 を得た。

【0136】

（実施例 7）

実施例 7 では、基材としてシリカゲル（平均粒子径 2 μm、比表面積 300 m²/g）を用い、基材表面にスルホン酸を共有結合により固定化し、さらにその上に塩基性分子を酸／塩基結合により結合させてなる基材粒子を分散させてなる電解質膜について説明する。まず、基材としてシリカゲル 1 g を用い、基材表面上へのスルホン酸基の固定化は実施例 1 と同様の方法で行った。

【0137】

次に、表面にスルホン酸を固定化した基材への塩基性分子の固定化は以下のように行った。塩基性分子であるベンズイミダゾール 1 g をエタノール 20 ml に混合した溶液中に、前述のシリカゲル 1 g を浸漬、攪拌した後、この溶液をメンブレンフィルターを用いて

濾過、乾燥し、フィルター上に乾燥した固体を得た。このようにして得た固体を、実施例 1 と同様の方法により塩基性ポリマー中に分散させ、電解質膜 7 を得た。

【0138】

(実施例 8)

実施例 8 では、基材として膜貫通方向に貫通孔を有する多孔質ガラス（平均細孔径 4 nm、比表面積 200 m²/g、厚み 0.5 mm）を用い、基材表面にスルホン酸を共有結合により固定化し、さらにその上に塩基性分子を酸/塩基結合により結合させてなる電解質膜について説明する。

【0139】

まず、基材として多孔質ガラス 1 g を用い、基材表面上へのスルホン酸基の固定化は実施例 1 と同様の方法で行った。

【0140】

次に、酸を固定化した基材への塩基性分子の固定化は以下のように行った。塩基性分子であるベンズイミダゾール 1 g をエタノール 20 ml に混合し、その溶液中に、前述の多孔質ガラス 1 g を浸漬した後、溶液中から多孔質ガラスを取り出し、乾燥させ、140℃で10分間加熱した後、90℃で真空乾燥させ、電解質膜 8 を得た。

【0141】

(比較例 1)

比較のための電解質膜 A として、Du Pont 社製 Nafion 117 を用いた。

【0142】

(評価)

電解質膜 1～8 および電解質膜 A のイオン導電率を評価した。イオン導電率の評価は、サンプルである電解質膜を 2 枚の金電極で挟み、温度 120℃の恒温層内において、相対湿度 20% となる窒素ガス流通下で、交流インピーダンス測定を用いて行った。表 1 に結果を示す。

【0143】

【表 1】

サンプル No.	イオン導電率 [S/cm]
電解質膜 1	3.8×10^{-3}
電解質膜 2	4.6×10^{-3}
電解質膜 3	7.5×10^{-3}
電解質膜 4	5.7×10^{-2}
電解質膜 5	1.1×10^{-3}
電解質膜 6	4.2×10^{-3}
電解質膜 7	8.2×10^{-3}
電解質膜 8	2.2×10^{-3}
電解質膜 A	9.7×10^{-4}

【0144】

表 1 に示すように、電解質膜 1～8 は、電解質膜 A よりもイオン導電性が優れる結果となった。これは、電解質膜 1～8 が、100℃以上の温度域においても、電解質膜内に存在する酸および塩基が、酸/塩基結合および、基材表面への共有結合により固定化され、イオン伝導経路が失われずに確保されているためと考えられる。

【0145】

(実施例 9)

実施例 9 では、実施例 1～8 で作製した電解質膜 1～8 を用いて燃料電池を作製し、その発電特性を評価した。それぞれの電解質膜の厚みは、およそ 0.050 mm 程度であった。電解質膜 1～8 を用いて作製した燃料電池を、それぞれサンプル 1～8 と名づける。

【0146】

サンプル 1～8 は以下の手順で作製した。最初に、電解質膜の両面に電解質膜を挟持するようにアノードおよびカソード電極を配置することによって、膜電極接合体を作製した。次に、膜電極接合体をさらに挟持するように、燃料および空気が各々流れる流路を形成したカーボンセパレータを配置することによって、燃料電池を作製した。アノード電極は、PtRu 触媒が担持された触媒電極（Electrochem 社製、Pt 担持量 1 mg/cm^2 ）を用いた。カソード電極は、Pt 触媒が担持された触媒電極（Electrochem 社製、Pt 担持量 1 mg/cm^2 ）を用いた。なお、膜電極接合体における発電領域の面積は、 1 cm^2 となるようにした。

【0147】

（比較例 2）

比較のための電解質膜として、Du Pont 社製 Nafion 112 を用いて、実施例 9 と同様の方法で燃料電池（サンプル A）を作製した。

【0148】

このようにして作製したサンプル 1～サンプル 8 およびサンプル A の発電試験を行った。発電条件は、燃料に水素ガス（供給量 30 ml/min 、ガス温度 80°C 、ガスの相対湿度 100% ）、酸化剤に空気（供給量 200 ml/min 、ガス温度 75°C 、ガスの相対湿度 100% ）を供給し、電池温度を 120°C とした。評価項目は、それぞれのサンプルの開回路電圧（OCV）、発電時の電池電圧として、電流密度 0.1 A/cm^2 における電池の電圧（V）における電池の電圧（V）とした。結果を表 2 に示す。

【0149】

【表 2】

サンプル No.	OCV [V]	発電時の電池電圧 (V)
サンプル 1	0.96	0.56
サンプル 2	0.96	0.58
サンプル 3	0.97	0.65
サンプル 4	0.96	0.70
サンプル 5	0.98	0.23
サンプル 6	0.97	0.59
サンプル 7	0.97	0.65
サンプル 8	0.96	0.43
サンプル A	0.95	0.16

【0150】

表 2 に示すように、サンプル 1～8 のすべてのサンプルにおいて、発電を行うことが可能であった。また、サンプル 1～8 の燃料電池は、サンプル A よりも発電時の電池電圧が向上し、高出力な電池特性が優れる結果となった。これは、実施例 1～8 の電解質膜が、この温度における電解質膜のイオン導電率が向上したことによると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0151】

本発明によれば、従来とは構成が異なり、高温で動作可能な電解質膜を提供することができる。また、このような電解質膜を用いた燃料電池を提供することができる。

【0152】

なお、本発明の電解質膜は、燃料電池の他、一次電池、二次電池、電気化学キャパシタ、各種ガスセンサ、エレクトロクロミック素子など様々な電気化学デバイスに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0153】

【図 1】 本発明の実施の形態 1 における電解質膜の概略図

【図 2】 本発明の実施の形態 1 における電解質膜内部の概略図

【図 3】 本発明の実施の形態 1 における基材の概略図（A）本発明の実施の形態 1 に

おける基材表面の概略図

【図 4】本発明の実施の形態 2 における基材の概略図 (A) 本発明の実施の形態 2 における基材表面の概略図

【図 5】本発明の実施の形態 3 における基材の概略図 (A) 本発明の実施の形態 3 における基材表面の概略図

【図 6】本発明の実施の形態 4 における電解質膜の概略図 (A) 本発明の実施の形態 4 における電解質膜内部の概略図

【図 7】本発明の実施の形態 5 における電解質膜の概略図 (A) 本発明の実施の形態 5 における電解質膜内部の概略図

【図 8】本発明の実施の形態 5 における基材粒子の概略図 (A) 本発明の実施の形態 5 における基材表面の概略図

【図 9】本発明の実施の形態 6 における電解質膜の概略図 (A) 本発明の実施の形態 6 における基材表面の概略図

【図 10】本発明の実施の形態 7 における膜電極接合体の概略図

【図 11】本発明の実施の形態 7 における燃料電池の概略図

【符号の説明】

【0154】

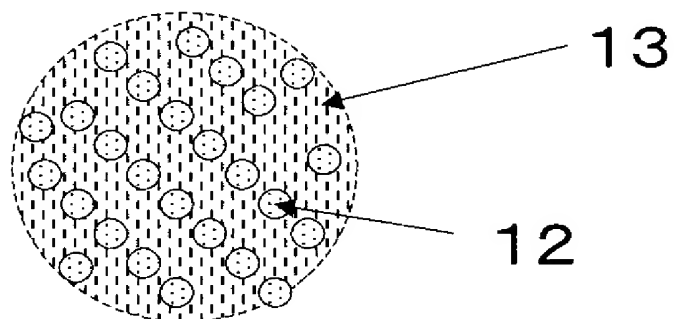
- 11, 61, 71, 91 電解質膜
- 12 基材(酸あるいは塩基が固定化した基材)
- 13 ポリマー
- 21, 41, 51, 81 基材
- 22, 42, 52, 82, 93 有機分子
- 23, 43, 53, 83, 94 スルホン酸基
- 62 基材(表面に酸が固定化した基材)
- 63 基材(表面に塩基が固定化した基材)
- 64 ポリマー
- 72 基材(表面に酸および塩基が固定化した基材)
- 73 ポリマー
- 84, 95 塩基性分子
- 85, 96 イミダゾール基
- 92 貫通孔
- 101 電解質膜
- 102 カソード電極
- 103 膜電極接合体
- 111 燃料電池
- 112 冷媒供給マニホールド
- 113 燃料供給マニホールド
- 114 酸化剤供給マニホールド
- 115 カソードセパレータ
- 116 アノードセパレータ

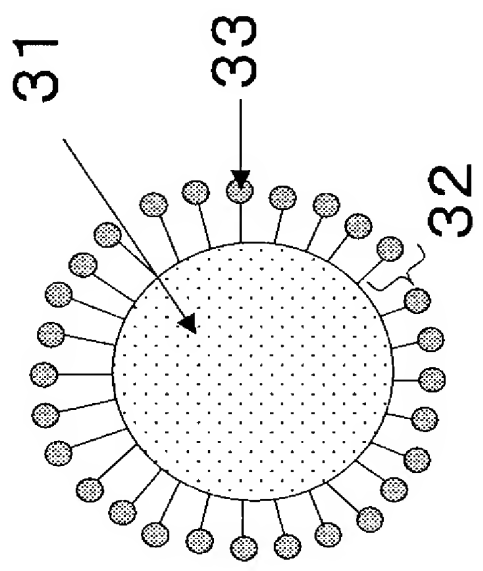
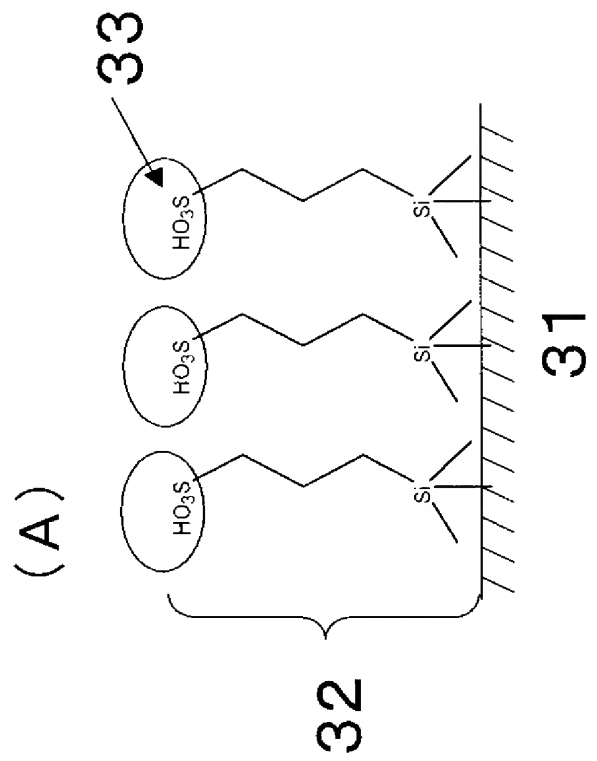
【書類名】 図面

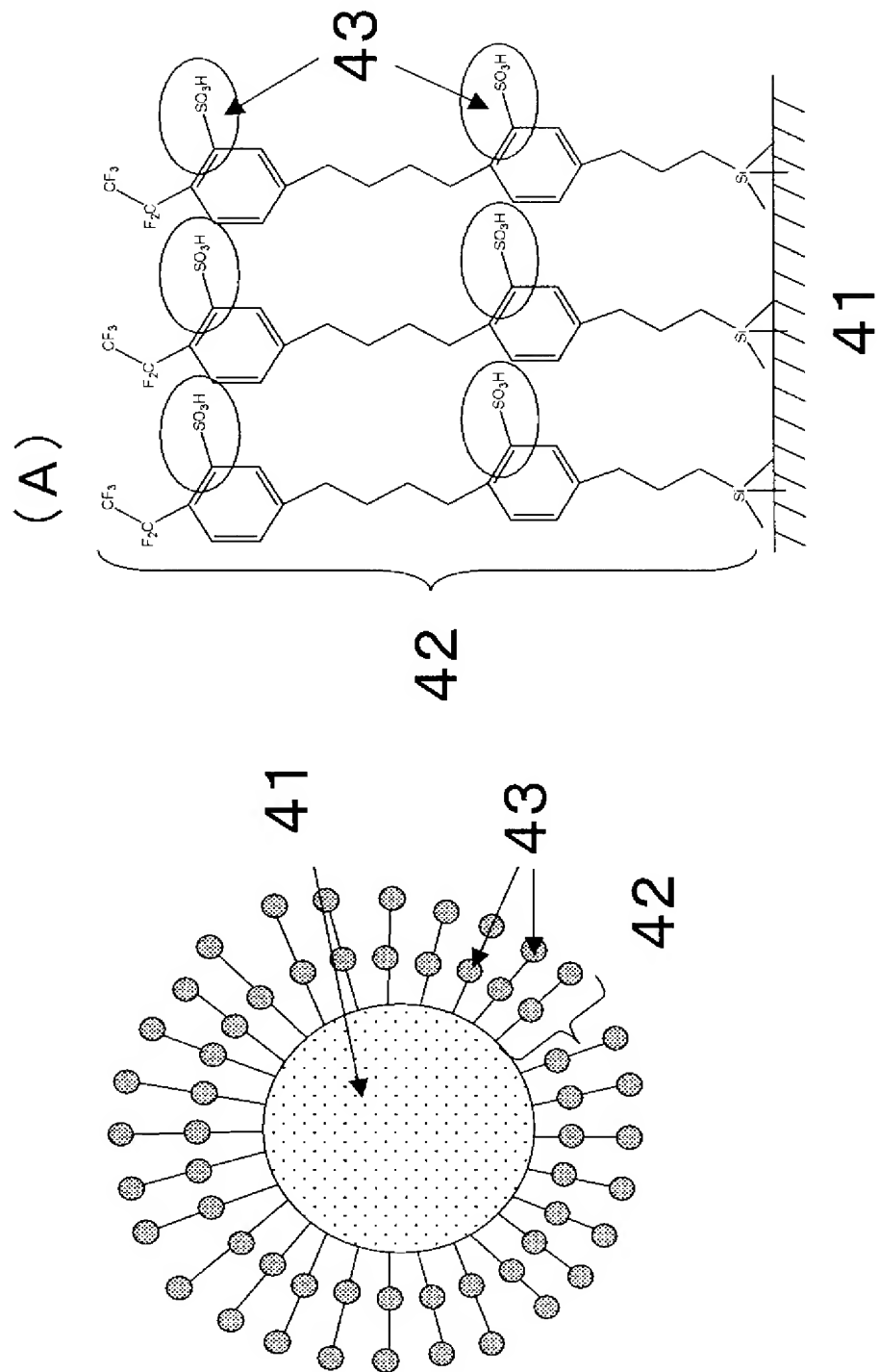
【図 1】



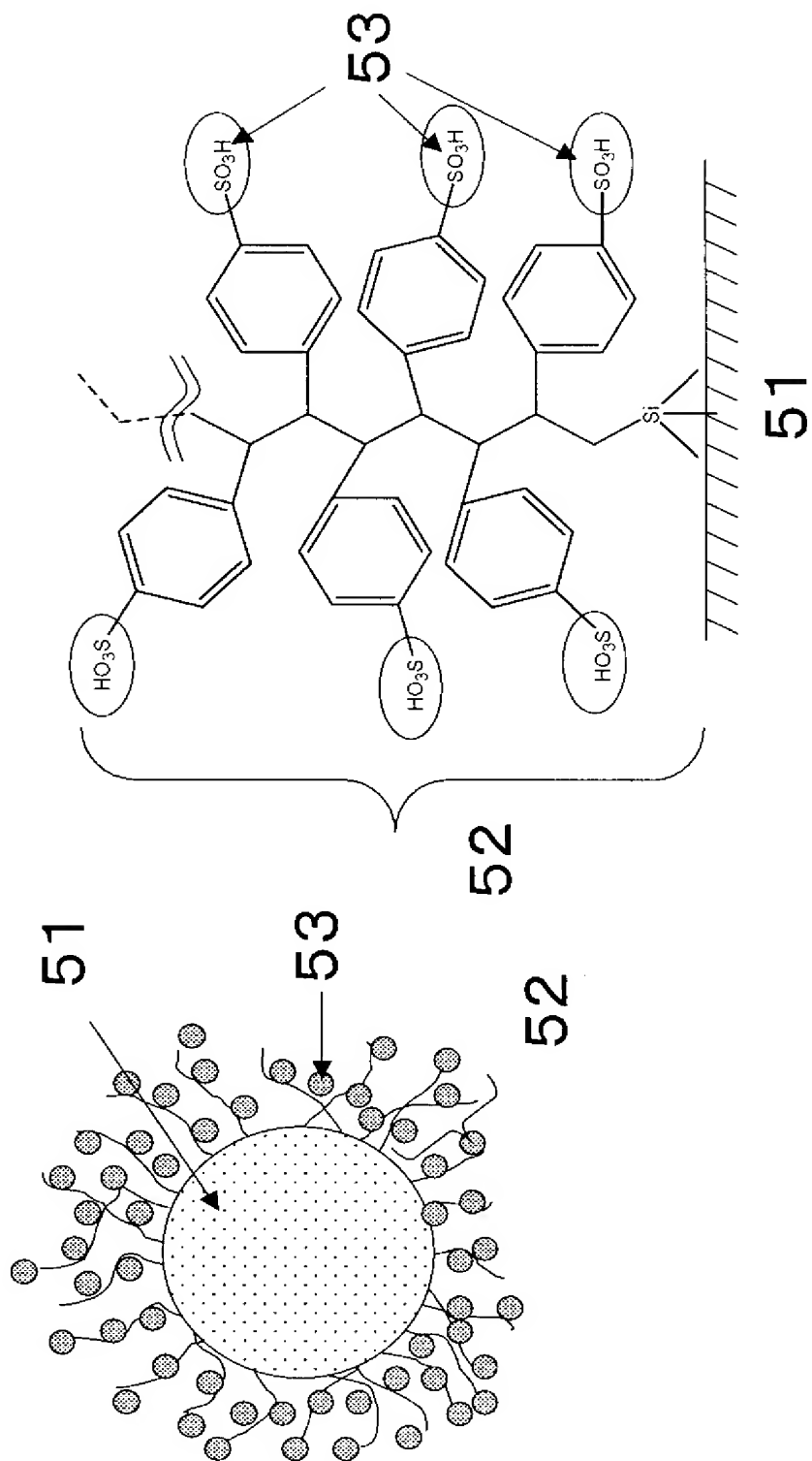
【図 2】



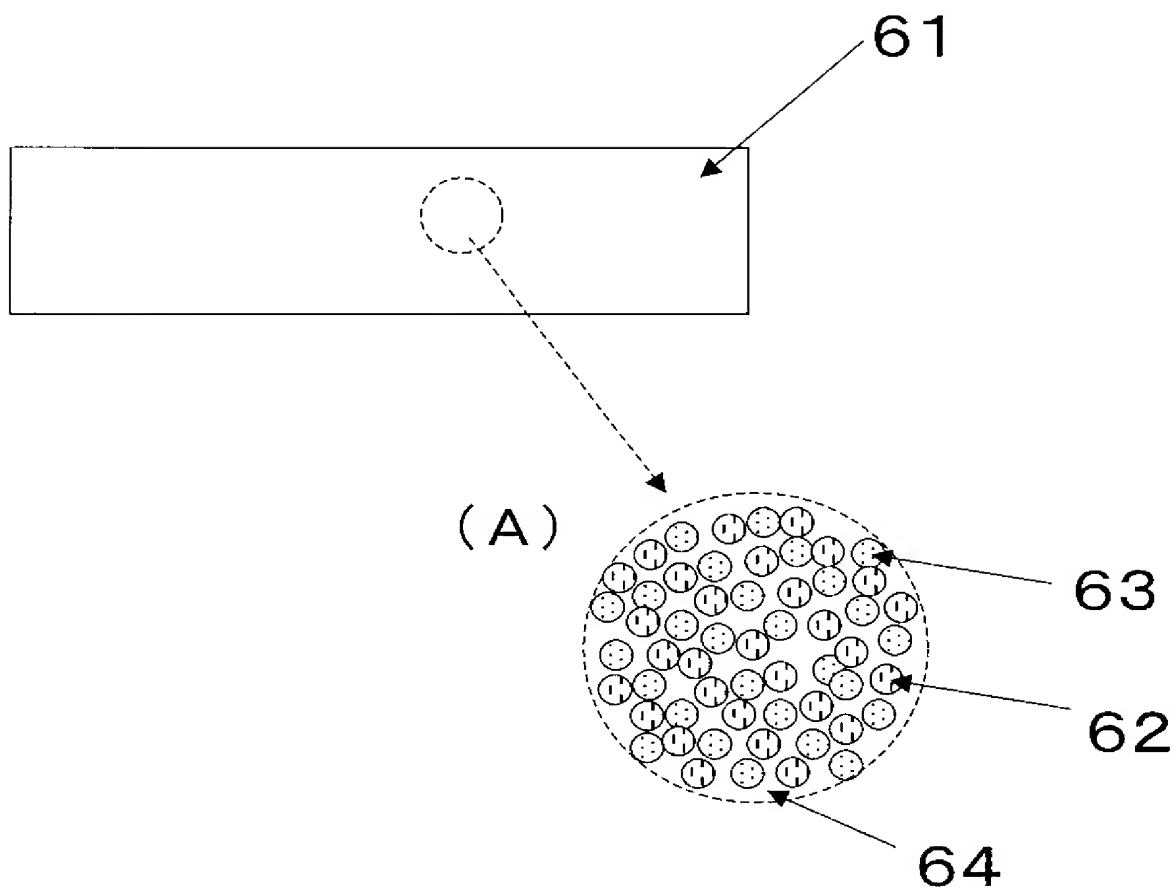


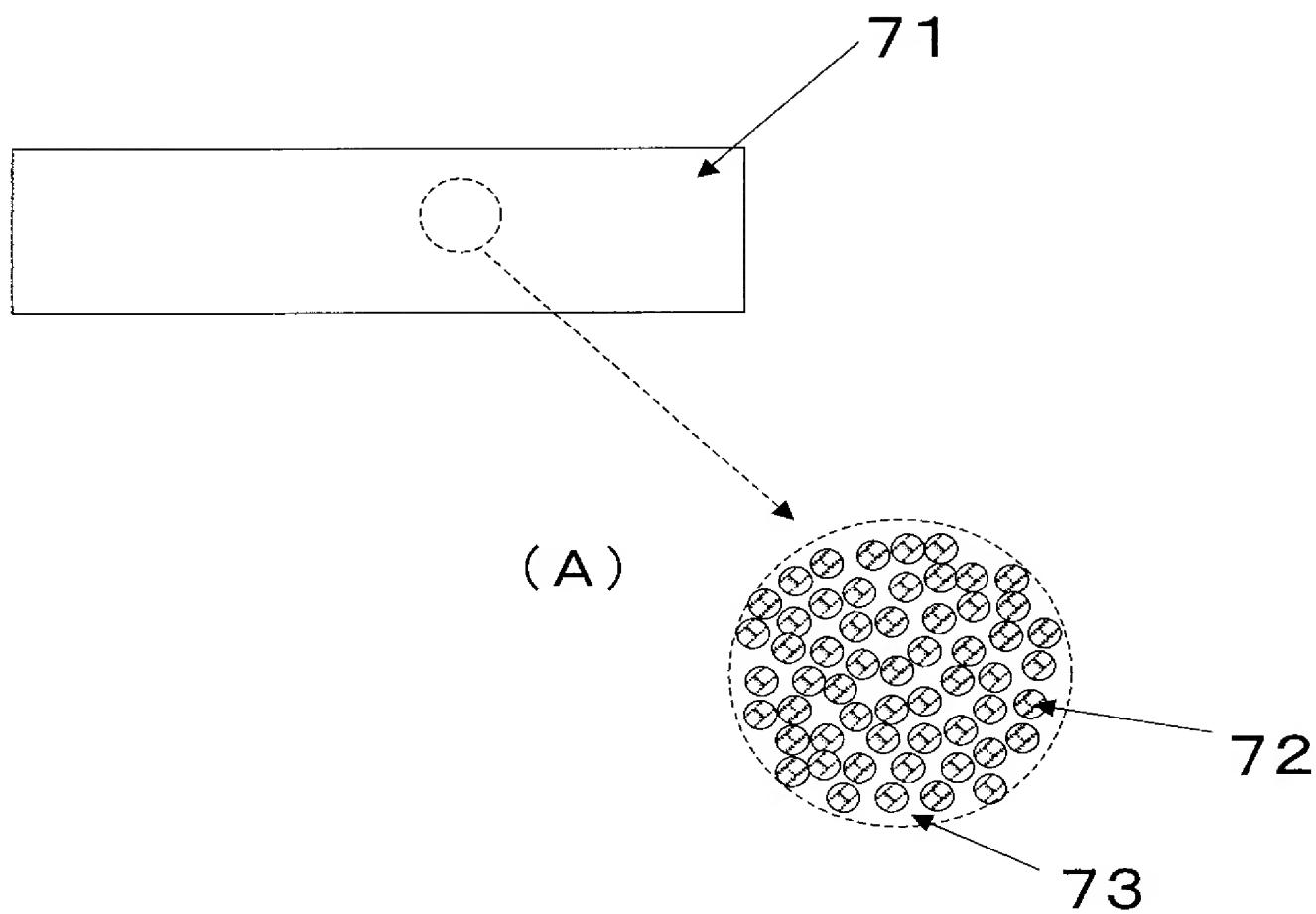


(A)

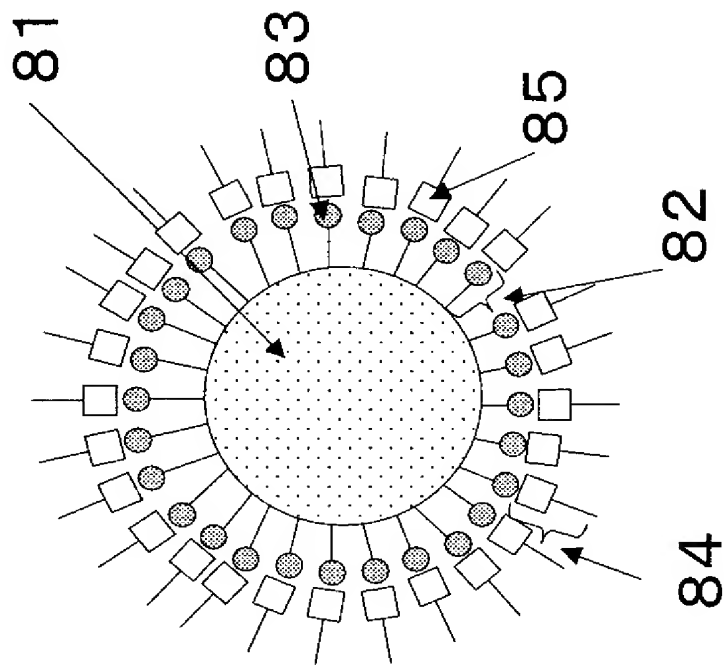
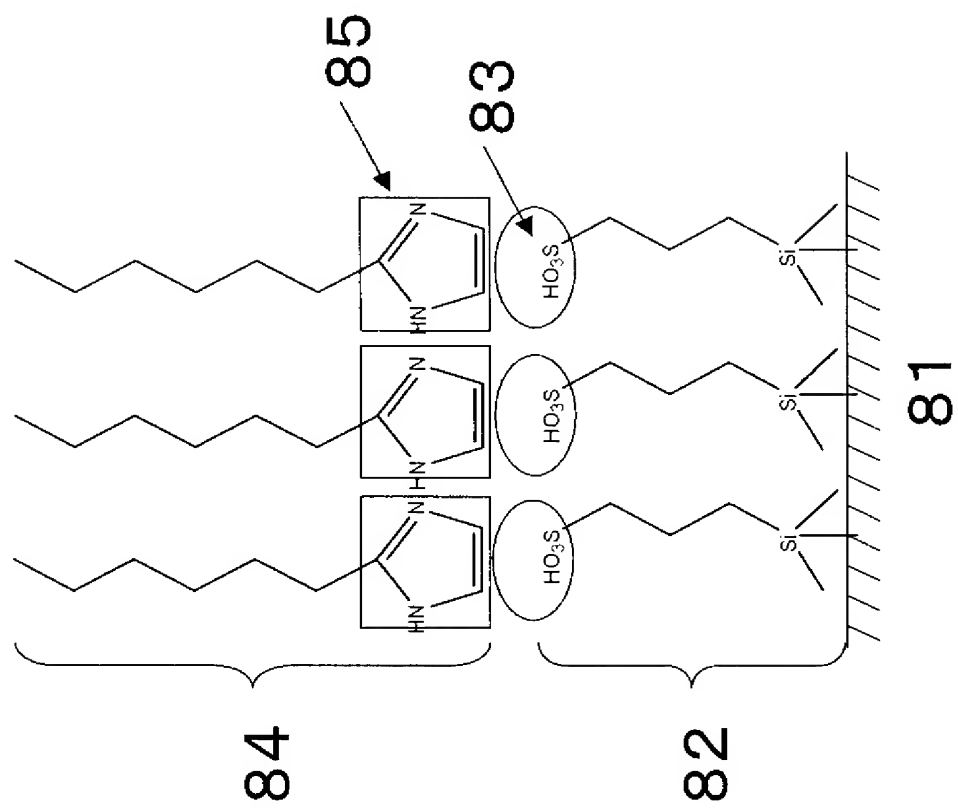


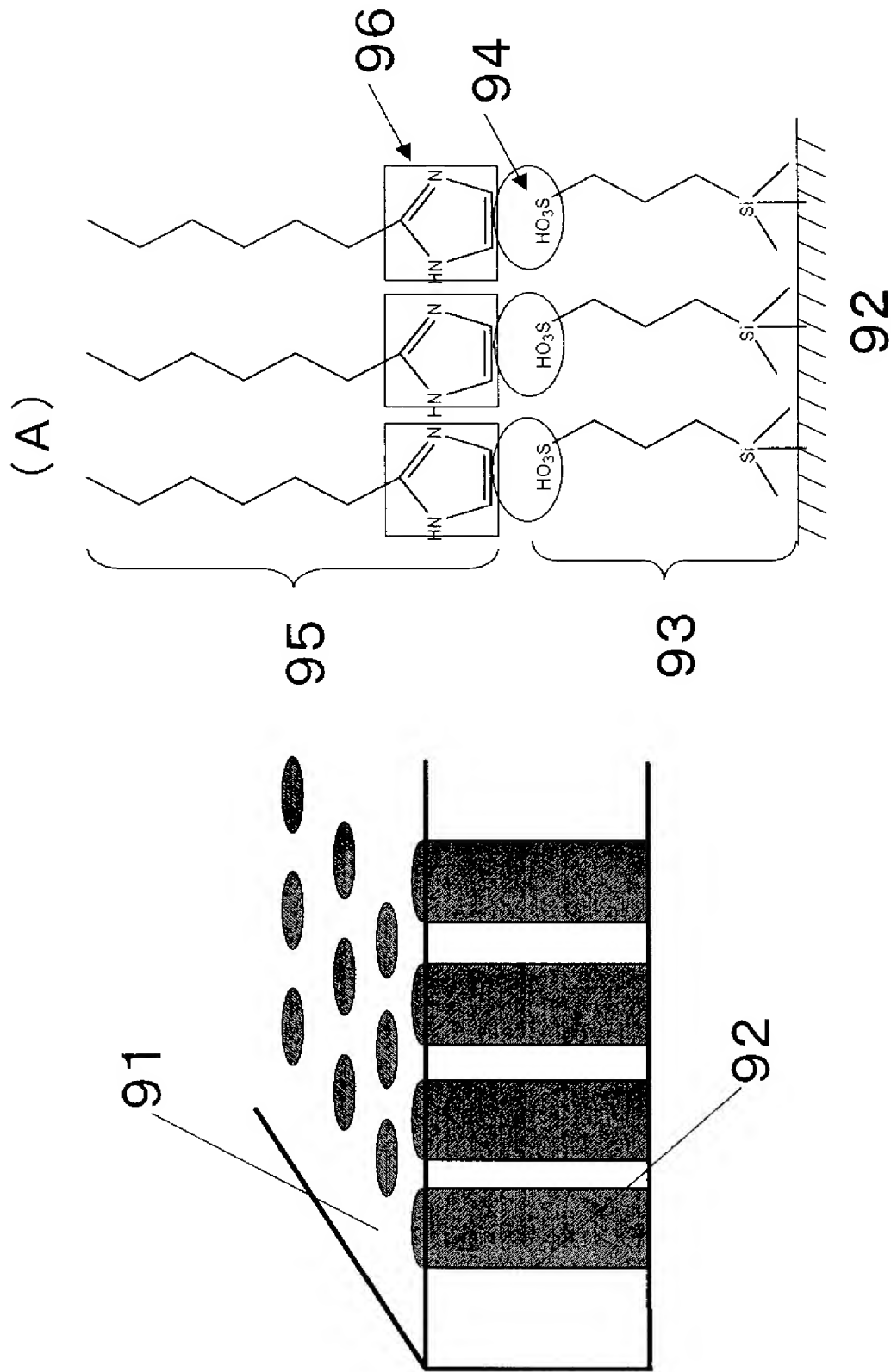
【図 6】

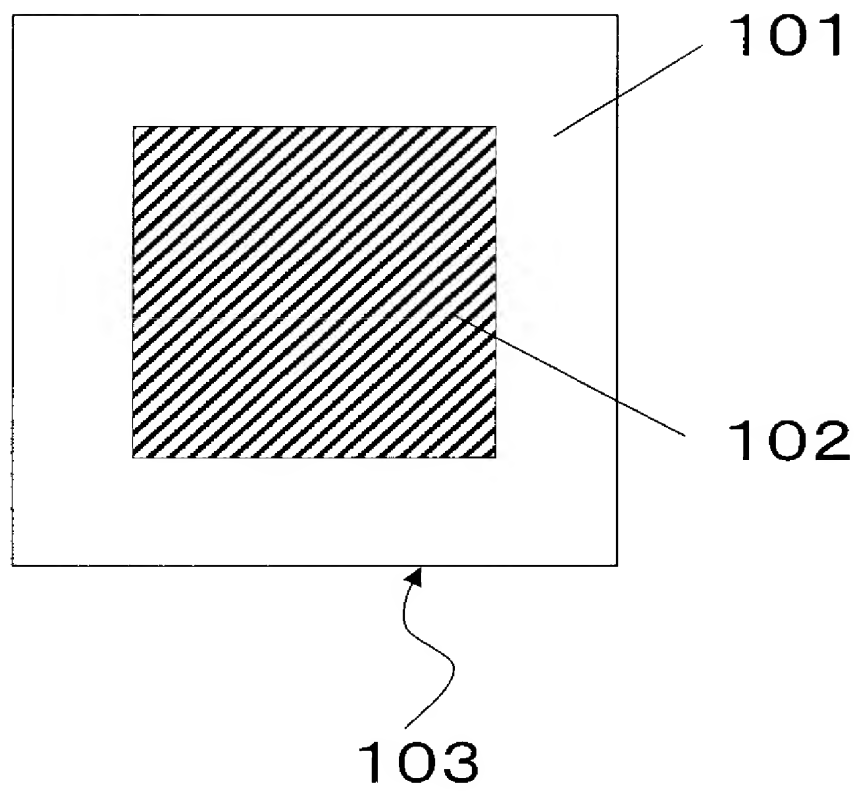


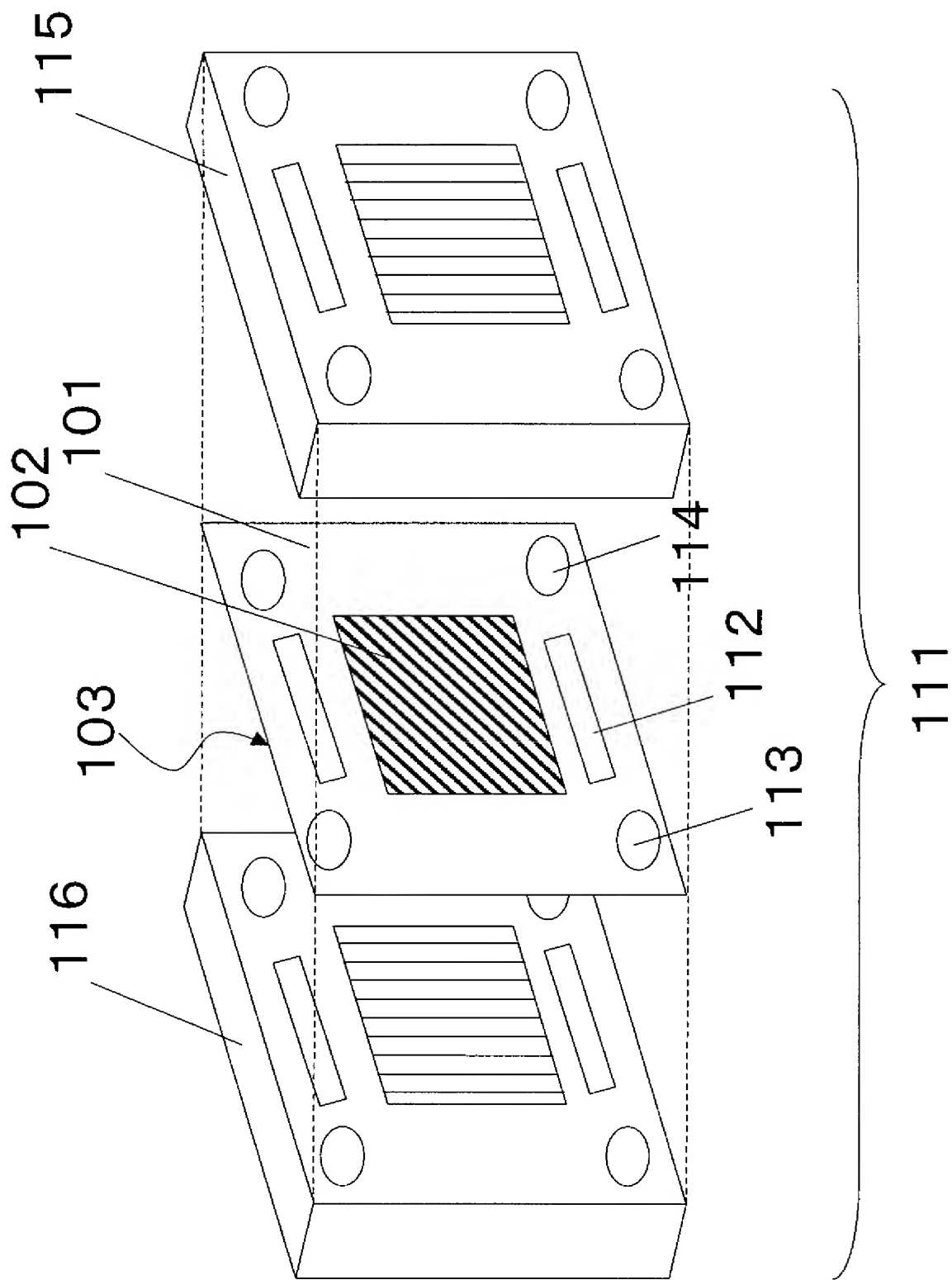


(A)









【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 100℃～200℃の温度領域において、安定して高い導電率を示す電解質膜がなかったこと。またそのため、上記温度領域において燃料電池を動作させることができなかったこと。

【解決手段】 基材および酸および塩基を含んでなる電解質膜であって、前記酸および塩基の少なくとも一部が酸／塩基結合を形成してなり、かつ少なくとも前記酸あるいは塩基のいずれか一方が基材表面に共有結合により固定化されていることを特徴としている電解質膜を提供する。

また、これら電解質膜を用いてなる膜電極接合体あるいは燃料電池を提供する。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社